

**PHOTOSETTING COMPOSITION, PHOTOSETTING COLORED COMPOSITION
AND COLOR FILTER**

Patent number: JP2003330186
Publication date: 2003-11-19
Inventor: YOSHIMOTO YASUBUMI
Applicant: FUJIFILM ARCH CO LTD
Classification:
- international: C08F299/04; C08G63/676; G02B5/20; G02F1/1335;
G03F7/004; G03F7/027; G03F7/032; C08F299/00;
C08G63/00; G02B5/20; G02F1/13; G03F7/004;
G03F7/027; G03F7/032; (IPC1-7): G03F7/032;
C08F299/04; C08G63/676; G02B5/20; G02F1/1335;
G03F7/004; G03F7/027
- european:
Application number: JP20020137180 20020513
Priority number(s): JP20020137180 20020513

Report a data error here

Abstract of JP2003330186

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent and novel photosetting composition and a photosetting colored composition for a color filter wherein change of film thickness after a coated film is developed is lessened and photosetting polymerization of the surface of the coated film is hardly inhibited by oxygen in the air and to provide a color filter and a black matrix formed by using the compositions.

SOLUTION: The photosetting composition containing an alkali soluble resin, a photopolymerizable compound, a photopolymerization initiator and a solvent is characterized in that the alkali soluble resin has a substituent having at least one ether bond at the end of the main chain of its molecule. The color filter and the black matrix are formed by using the composition.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**Best Available Copy**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-330186

(P2003-330186A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	2 H 0 2 5
C 0 8 F 299/04		C 0 8 F 299/04	2 H 0 4 8
C 0 8 G 63/676		C 0 8 G 63/676	2 H 0 9 1
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	4 J 0 2 7
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335	4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-137180 (P2002-137180)

(22) 出願日 平成14年5月13日 (2002. 5. 13)

(71) 出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 吉本 保文

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ

イルムアーチ株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物、光硬化性着色組成物、及びカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 現像後の膜厚の変化が少なく、塗工された膜表面の光硬化が空気中の酸素により重合阻害を受け難い、優れた新規な光硬化性組成物及びカラーフィルター用光硬化性着色組成物、及びそれを用いて形成されたカラーフィルターやブラックマトリックスを提供すること。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤および溶剤を含有する光硬化性組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂の分子主鎖末端に少なくとも一つのエーテル結合を有する置換基が存在することを特徴とする光硬化性組成物と、それを用いて形成されるカラーフィルター並びにブラックマトリックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂の分子主鎖の末端に少なくとも一つのエーテル結合を持つ置換基を有することを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂及び又は該光重合性化合物の分子主鎖の末端に少なくとも一つのエーテル結合を持つ置換基を有することを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項3】 前記エーテル結合を持つ置換基がアリルエーテル基または芳香族エーテル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の光硬化性組成物。

【請求項4】 前記アルカリ可溶性樹脂が、(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、(b) 分子内に2個以上のアルコール性水酸基を持つ多価アルコール、及び(c) 多塩基酸無水物を反応させて得られるポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項5】 前記アルカリ可溶性樹脂が、(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、及び(b) 分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有し、2個以上のアルコール性水酸基を持つ化合物及び(c) 多塩基酸無水物を反応させて得られるポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項6】 前記光重合性化合物が(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、(b) (メタ) アクリロイル基を有するモノアルコール、及び(c) 多価イソシアネートからなるウレタン系アクリルオリゴマーであり、かつ分子量が2,000以下であることを特徴とする請求項2～5の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項7】 前記光重合性化合物が(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、(b) (メタ) アクリロイル基を有するモノアルコール、及び(c) 多塩基酸無水物からなるエステル系アクリルオリゴマーであり、かつ分子量が2,000以下であることを特徴とする請求項2～5の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項8】 前記光硬化性組成物において、着色剤を含有することを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項9】 前記着色剤がカーブブラックであることを特徴とする請求項8に記載の光硬化性組成物。

【請求項10】 さらに、遷移金属塩を含有することを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項11】 請求項1～10の何れか1項に記載の光

硬化性組成物を用いて形成されるカラーフィルター。

【請求項12】 請求項1～10の何れか1項に記載の光硬化性組成物からなる構成要素部品を有する液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マスクを介し、露光した後、アルカリ現像によってパターンニングでき、パターン形成した膜を永久膜として残す光硬化性組成物に関する。特に、液晶表示素子やCCDなどの固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製するのに好適な光硬化性着色組成物、及びそれを用いて形成されたカラーフィルターやブラックマトリックスに関する。また、カラーフィルターを平坦化するオーバーコート膜、液晶の厚みを精度良くコントロールするスペーサー並びにコンタクトホール及びこれらを構成要素部品とする液晶表示装置、更にはプリント基板のソルダーレジスト材料、ビルドアップ基板材料等に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー液晶表示装置は、CRTと比較するとコンパクトで性能面では同等以上でありテレビ画面、パソコン画面、携帯電話の表示部、その他の表示装置として、近年非常に躍進を遂げている。このカラー液晶表示装置において、カラー画像を表示するために液晶を挟持する一方の基板上にカラーフィルターを装着するのが一般的であり、カラーフィルターはこのようなカラー液晶表示装置に不可欠な構成部品となっている。

【0003】このようなカラーフィルターの製造方法としては、電着法、印刷法、染色法、顔料分散法等があるが、画素数の増大に対応した精度の向上、画像の鮮明さ、耐熱変色性、耐薬品性など種々の要求特性を満足するものとして顔料分散法が一般に使用されている。

【0004】一方、液晶表示の方法として、TFT(薄膜トランジスター)に代表されるアクティブマトリックス型とSTN(スーパーツイストネマティック)に代表される単純マトリックス型に分けられるが、動画対応に優れたTFTカラー液晶が現在では市場の大半を占めるに至っている。

【0005】しかしながら、顔料などの着色剤を含むカラーフィルター材料において、硬化性樹脂によって光硬化し、アルカリ現像してパターンを形成する方法においては空気中の酸素による重合阻害が従来より問題となっていた。このような酸素による重合阻害を防ぐために、露光量を多くしたり、酸素遮断膜を用いたりする手段が考えられるが、カラーフィルター生産時のタクトタイム(1枚当りの生産時間)が長くなったり、工程が増加したりして、生産性を損なうという問題があった。

【0006】そこで、生産性を損なわずに、酸素による重合阻害を回避するため、特開平1-152449号公報等においては、感度の高いs-トリアジン化合物、特にトリク

ロメチル基を有するs-トリアジン化合物を開始剤とすることが提案されている。しかしながら、このようなs-トリアジン化合物を光重合開始剤に使用すると、光開裂により発生する塩素ラジカルに起因して塩化水素ガスが発生し、フォトマスクの汚れを引き起こすことや、また環境上も問題となっている。

【0007】一方、ブラックマトリックスは、従来クロムメッキによって形成されていたが、六価クロムの環境問題や、光の反射問題などから近年黒色着色した光硬化性組成物を使って形成する方法が提案されている。黒色着色した光硬化性組成物では、基本的に黒色は光を通さないで、これを光硬化させるために、より感度を高めた光硬化性組成物が必要となっている。

【0008】また、カラーフィルター用オーバーコート剤もカラーフィルター基板全面に塗布して乾燥、熱硬化するものから、基板周囲にシール材を塗布する部分は、信頼性上、オーバーコート剤をパターンニングして除去する光硬化性組成物へと変わりつつある。

【0009】更に、液晶用スペーサーに関して、従来は液晶の厚みを一定にするため、粒径が精度良く調整された球状ポリマーなどを液晶の中に入れていたが、画素部における光抜けの問題や、スペーサー周辺での配向不良が生じる問題などがあり、最近では、スペーサーの代わりに光硬化性組成物を塗布後、パターンニング、硬化させることで、液晶の厚みを精度良くコントロールする方法が検討されている。(月刊ディスプレイ1999年7月号p62、テクノタイムズ社)

【0010】一方、プリント基板においては、年々集積度が向上する半導体に対応して、配線も高密度、短配線距離が求められ、精度の高い光硬化性組成物を使ったソルダーレジストがそれまで主流であった熱硬化型に取って代わっている。また、ノートパソコン、携帯電話などに代表される軽量化電子機器においては、より薄く、軽いプリント基板が求められ、ビルドアップ基板のような新しい技術が使われ、多層基板の上層と下層を繋ぐ導通に信頼性の高いパターンニング可能な光硬化性組成物が検討されている。

【0011】硬化性樹脂の硬化方法としては、一般に光や熱によるラジカル重合、イオン重合或は縮重合が主流であり、この内ラジカル重合が反応が最も速く、生産性が良いことから、FRP(ガラス繊維強化プラスチック)に代表される成型材料や、注型材料、塗料材料として幅広い産業に使われている。また、光重合においては、光が通る厚さの注型材料、塗料材料の用途において、やはり、反応速度の速いラジカル重合が一般的である。しかし、ラジカル重合では、特に塗料用途において、樹脂の塗布膜が薄く、空気との接触面積が大きいため、塗膜表面が空気中の酸素による重合阻害を受け、表面の硬化度が上がらないという問題があった。

【0012】一方、特開昭51-125476号公報には、酸素

による重合阻害を受けない光硬化方法(以下空気硬化性と略す)として、エポキシ樹脂の不飽和カルボン酸(アクリル酸)付加物に更にウレタン結合によりアリルエーテル基を導入することが提案されている。しかしながら、この組成物では樹脂にアクリル基とアリルエーテル基を導入することはできるが、カルボン酸を持たないために、アルカリ可溶性ではなく、フォトマスクを介して露光した後のアルカリ水溶液による現像においてパターン再現性が不十分であった。

【0013】また、特開平8-231922号公報には、ラジカル重合で常温硬化する塗料樹脂組成物で空気硬化性のアリルエーテル基を有するオリゴマーの記載があるが、光硬化性組成物への適用は不明であった。更にまた、特開2000-239332号公報には、分子末端にアリルエーテル基、分子内部に不飽和二塩基酸を有する化合物の記載があるが、不飽和二塩基酸はポリエステル化反応によってカルボン酸はエステル結合となってほとんどが消失するため、アルカリ可溶性は不十分であった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塗工した膜表面の光硬化が空気中の酸素により重合阻害を受け難く、現像時の膜厚の変化(減少)が少ない、新規な光硬化性組成物及びカラーフィルター用光硬化性組成物、及びそれらを用いたカラーフィルターやブラックマトリックス、スペーサー、オーバーコート膜、コンタクトホールなど液晶表示装置や固体撮像素子等の構成要素部品を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、分子主鎖の末端に少なくとも一つのエーテル結合を有する置換基を含んでなるアルカリ可溶性樹脂及び/又は分子末端にエーテル結合を有するオリゴマー(低～中分子量化合物)を使用した光硬化性組成物とすることにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

【0016】即ち、本発明は下記構成である。

(1) アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂の分子主鎖の末端に少なくとも一つのエーテル結合を持つ置換基を有することを特徴とする光硬化性組成物。

(2) アルカリ可溶性樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂及び又は該光重合性化合物の分子主鎖の末端に少なくとも一つのエーテル結合を持つ置換基を有することを特徴とする光硬化性組成物。

【0017】また、本発明の好ましい実施態様を以下に示す。

(3) 前記エーテル結合を持つ置換基がアリルエーテル基または芳香族エーテル基であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の光硬化性組成物。

【0018】(4) 前記アルカリ可溶性樹脂が、
(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、(b) 分子内に2個以上のアルコール性水酸基を持つ多価アルコール、及び(c) 多塩基酸無水物を反応させて得られるポリエステル系樹脂であることを特徴とする前記(1)～(3)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【0019】(5) 前記アルカリ可溶性樹脂が、
(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、(b) 分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有し、2個以上のアルコール性水酸基を持つ化合物、及び(c) 多塩基酸無水物を反応させて得られるポリエステル系樹脂であることを特徴とする前記(1)～(3)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【0020】

【0021】(6) 前記光重合性化合物が(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、
(b) (メタ) アクリロイル基を有するモノアルコール、及び(c) 多価イソシアネートからなるウレタン系アクリルオリゴマーであり、かつ分子量が2,000以下であることを特徴とする前記(2)～(5)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

(7) 前記光重合性化合物が(a) 分子末端置換基にエーテル結合を持つモノアルコール、(b) (メタ) アクリロイル基を有するモノアルコール、及び(c) 多塩基酸無水物からなるエステル系アクリルオリゴマーであり、かつ分子量が2,000以下であることを特徴とする前記(2)～(5)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【0022】(8) 前記光硬化性組成物において、着色剤を含有することを特徴とする前記(1)～(7)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

(9) 前記着色剤がカーブブラックであることを特徴とする前記(8)に記載の光硬化性組成物。

(10) さらに、遷移金属塩を含有することを特徴とする前記(1)～(9)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

(11) 前記(1)～(10)の何れか1項に記載の光硬化性組成物を用いて形成されるカラーフィルター。

(12) 前記(1)～(10)の何れか1項に記載の光硬化性組成物からなる構成要素部品を有する液晶表示装置。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光硬化性組成物に用いられる配合成分及び該組成物の使用方法について詳細に説明する。なお、光重合性化合物は、分子量が数千までの低～中分子量の化合物であり、この場合、「分子主鎖末端」とは「分子末端」を指すものである。

【0024】〔1〕アルカリ可溶性樹脂
本発明の組成物に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、

後述する光重合性化合物がその分子末端に少なくとも一つのエーテル結合を有する置換基を含むものであれば、特に制限はない。なお、本発明の光硬化性組成物が前記光重合性化合物を含有しない場合、本発明の組成物に用いるアルカリ可溶性樹脂が、分子末端に少なくとも一つのエーテル結合を有する置換基を含むことが必要である。中でも、分子内にカルボキシル基及び(メタ)アクリロイル基を有するポリエステル系樹脂及びアクリル系樹脂が特に好ましい。また、本発明の光硬化性組成物を液晶表示装置やCCDなどの固体撮像素子のカラーフィルター、オーバーコート膜、スペーサー等に用いる場合には、アルカリ可溶性樹脂は変色性がなく、耐光性が良いものが望ましい。

【0025】本発明の組成物において、後述する光重合性化合物を含まない場合や、また光重合性化合物を含んでもその分子末端にエーテル結合を有する置換基を含まない場合におけるアルカリ可溶性樹脂としては、(a) エーテル結合を含有するモノアルコールと、(b) 分子内に2個以上のアルコール性水酸基を持つ多価アルコールと、(c) 多塩基酸無水物とを反応させて得られるポリエステル系樹脂等が挙げられるが、特に分子主鎖末端にエーテル結合を有する置換基を含むものが好ましい。

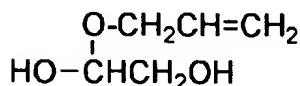
【0026】次に、本発明において分子主鎖の末端置換基に少なくとも一つのエーテル結合を有するアルカリ可溶性樹脂として、(a) エーテル結合を含有するモノアルコールと、(b) 分子内に2個以上のアルコール性水酸基を持つ多価アルコールと、(c) 多塩基酸無水物とを反応させて得られるポリエステル系樹脂について詳細に説明する。

【0027】(a) エーテル結合を有するモノアルコールは、エーテル基の数と結合する位置が本発明の光硬化性組成物の空気硬化性に寄与する最も重要な因子であり、分子内にエーテル結合を多く持つモノアルコールが好ましく、モノアルコール部分はポリエステル系樹脂の連鎖停止剤として働き、ポリエステル化反応において、分子の末端にモノアルコール残基がエステル結合する結果、エーテル結合を持つ置換基は分子主鎖末端に位置することになる。具体的にはトリメチロールプロパンのジアリルエーテル及び/又は芳香族エーテル、グリセリンのジアリルエーテル及び/又は芳香族エーテルが挙げられ、特に好ましくは、分子内に3ケのアリルエーテル基を持つペンタエリスリトールトリアリルエーテルである。芳香族エーテル残基としてはベンジルエーテル、フェニチルエーテル、シンナミルエーテルなどのエーテル残基が挙げられるが、エーテル残基は上記アリルエーテル、芳香族エーテルに限定されるものではない。また、目的によって、前記モノアルコールを2種以上混合、あるいは少量のアクリロイル基を有するモノアルコール成分やポリアルキレンオキシド骨格を持ったモノアルコール成分を混合して使用してもよい。

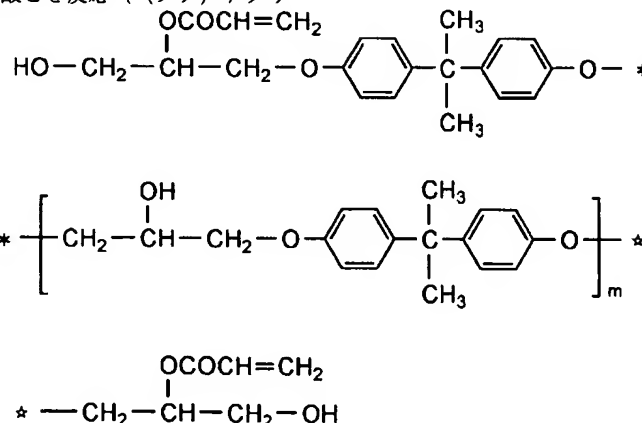
【0028】(b)多価アルコール成分は、(c)の多塩基酸無水物とハーフエステル化反応によりポリエステル化する原料である。エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、水素添加ビスフェノールA、グリセリンモノアリルエーテル等のグリコール類及びこれらのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などの2価アルコール成分、及びトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上のアルコール成分、及びこれらのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などの3価以上のアルコール成分が挙げられる。好ましくは2価アルコールであり、更に好ましくは、分子内にアリルエーテル基を持つ下記構造式で表されるグリセリンモノアリルエーテルである。

【0029】

【化1】



【0030】また他の好ましい多価アルコール成分として、分子内に(メタ)アクリロイル基を持つ2価アルコール成分があり、上記グリコール成分のジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とを反応((メタ)アクリ



【0033】また、目的によって、分子量調整用に少量の3価以上のアルコール成分、あるいは上記2官能エポキシのアクリレートで $m > 0$ のものも使用できる。また、前記2価アルコール類を2種以上混合して使用することも可能である。

【0034】(c)多塩基酸無水物は、ハーフエステル化反応により、エステル結合でポリエステル化する部分と側鎖にカルボキシル基がペンダントする部分になり、ポリエステル化により、分子量の増大が図れ、カルボキシル基の数(カルボン酸当量や酸価によっても表される)によってアルカリ可溶性の度合いが変わる重要な要素である。このような多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、

レート化)させたもの、及びビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールF型、ビスフェノールフルオレン型、ビフェニル型のジグリシジルエーテルを(メタ)アクリレート化したもの、2塩基酸のジグリシジルエステルを(メタ)アクリレート化したもの、脂環式のジグリシジルを(メタ)アクリレート化したもの等、2官能エポキシの(メタ)アクリレートが挙げられる。さらに多官能エポキシ樹脂として α -クレゾールノボラックエポキシ、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、多官能脂環式エポキシの(メタ)アクリレート化物などが挙げられる。本発明では分子設計上2官能エポキシの(メタ)アクリレートが望ましい。

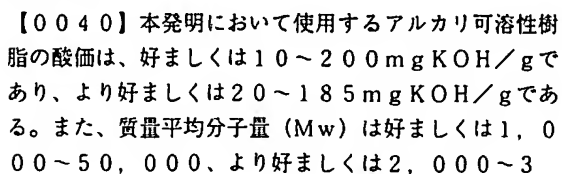
【0031】分子内に(メタ)アクリロイル基を持つ2官能エポキシ(メタ)アクリレートとしては、以下の構造式で示される、繰り返し単位 m が0に近いビスフェノールA型エポキシアクリレート(昭和高分子(株)製リポキシSP-1507、理論分子量484)が特に好ましい。なお、下記3列に分割記載された分子鎖は1つの分子の分子構造を表し、上列に記載された分子鎖とその直下の列に記載された分子鎖とが同じ符号が付された箇所では化学的に結合していることを意味する。(以下同様)

【0032】

【化2】

無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水ヘット酸のような2塩基酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物等のような多価カルボン酸無水物が挙げられ、2種以上を混合して使用することも可能である。特に分子設計する上で好ましいのは無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物等の4塩基酸2無水物である。これらを2種以上混合して使用することも可能である。また酸価調整用に少量の無水フタル

【化3】



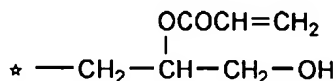
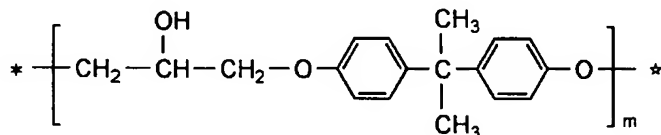
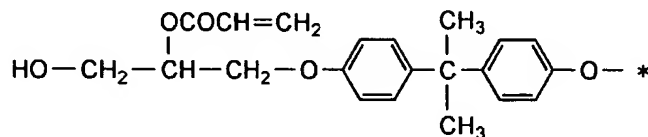
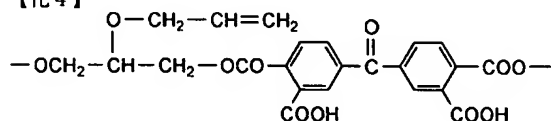
ンジアリルエーテル（ネオアリルT-20）、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（ネオアリルP-30M（何れもダイソー（株）製）がある。

【0045】原料成分2

【エーテル基を有する2価アルコール（b）の合成】前記多価アルコールのエーテル化物の合成において、モル比の調整によって、主成分が2価アルコールでエーテル結合を持つ化合物の合成も容易にできる。例えば市販品ではダイセル化学（株）のグリセリンモノアリルエーテルがある。これをベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物とハーフエステル化反応によるポリエステル化を行えば、下記構造のように分子側鎖末端にアリルエーテル基を持つことができ、空気硬化性にも一応効果がみられるが、本発明における分子主鎖末端にエーテル結合を持つものにはその効果は到底及ばない。しかしながら、アリルエーテル基を側鎖にもたせることにより本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の空気硬化性を更に改良することも可能である。

【0046】

【化4】



【0049】原料成分3

多塩基酸無水物（c）としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水ヘット酸のような2塩基酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ビスフェニルテトラカルボン酸2無水物、ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物等のような多価カルボン酸無水物が挙げられ、2種以上を混合して使用することも可能である。特に分子設計する上で好ましいのは無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ビスフェニルテトラカルボン酸2無水物、ビスフェニルエーテル

【0047】原料成分2として最も好ましくは、分子内に（メタ）アクリロイル基を2つ持つ、2官能エポキシの（メタ）アクリレートである。

【エポキシ（メタ）アクリレート（b'）の合成】2官能エポキシの（メタ）アクリレートは、分子内に2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂エポキシ樹脂1モルと（メタ）アクリル酸2モルとを反応させたもので、エポキシ環の開環反応により、分子内に2個のアクリロイル基を有した2価アルコールとなる。元の2官能エポキシとしては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水素添加ビスフェノールA型、脂肪族グリコール及びビスフェノールフルオレンなどのジグリシジルエーテル、2塩基酸のジグリシジルエステル、脂環式のジグリシジルなどがあり、これらのエポキシの（メタ）アクリル酸反応物が使用できる。好ましくは、市販品として下記一般式で表されるm=0のビスフェノールA型エポキシアクリレート（昭和高分子（株）製商品名リポキシSP-1507理論分子量484）がある。

【0048】

【化5】

テトラカルボン酸2無水物等の4塩基酸2無水物である。

【0050】前記原料成分1、2、3を所望の割合で配合し、比較的低温（125℃程度）で酸無水物の開環によるハーフエステル化反応を行い、目的のアルカリ可溶性樹脂（A）を得ることができる。

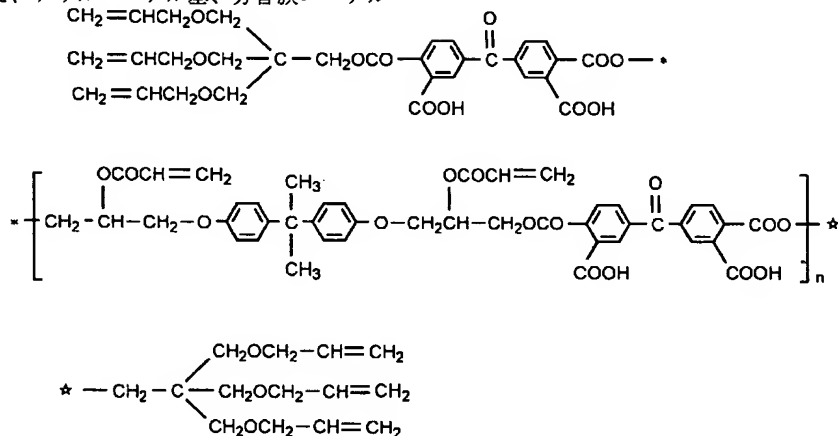
【0051】樹脂（A）の合成に際して、原料成分である多価アルコール（b）或いはエポキシ（メタ）アクリレート（b'）の1分子内に含まれる平均水酸基の数と多塩基酸無水物の持つ酸無水物残基の数は、場合に応じて使い分けが必要となる。例えば、水酸基を持つ成分が、1分子内の平均水酸基が2以下では、4塩基酸2無水物を主体として分子量を上げる必要があり、また平均

水酸基が2.5以上では2塩基酸無水物を主体として使わないとゲル化する。最適化はアルカリ可溶性樹脂

(A)の他に光重合性化合物成分の種類や量等によって異なるため、アルカリ可溶性樹脂(A)を構成する成分(a)~(c)の組成は、目的に応じて選択する必要があるが、分子設計のし易さから、エポキシ(メタ)アクリレート(b')或いは多価アルコール(b)の1分子内に含まれる平均水酸基の数は2個、酸無水物は4塩基酸2無水物を使い、エーテル基含有モノアルコールを分子量調整用として使用することが最も好ましい。

【0052】本発明において用いるアルカリ可溶性樹脂が、原料としてエポキシアクリレートを使用し、かつ分子量が比較的小さい場合は、樹脂に光重合性があり、またアルカリ可溶性であるので、別途光重合性化合物を配合することは特に必要としない。しかし、紫外線に対する感度を高め、また、パターン再現性を良くするには有効であるため光重合性化合物を別途加えることが好ましい。

【0053】また、アリルエーテル基、芳香族エーテル



【0057】上記のようなアルカリ可溶性樹脂を主体とする本発明の光硬化性組成物は、カラーフィルター用途に限らず、プリント基板におけるソルダーレジスト材料や、ビルドアップ基板材料等いわゆるフォトリソグラフィのネガ型レジストとして使用する用途すべてに有用である。特に、パターン形成した材料を永久膜として残す信頼性の高い材料に有用であり、カラーフィルター及びソルダーレジストなどでは、レジストを塗布乾燥し、フォトマスクの上から紫外線を照射するが、密着露光ではマスク汚れがあるため、マスクを基材から離して露光する。このため、光硬化する際に、空気中の酸素による重合阻害があり、特に基材表面の硬化不足が問題となり、露光後のアルカリ現像で、膜減りや膜剥れを起こす問題があるが、本発明の光硬化性組成物を用いることにより、このような問題を解消することができる。

【0058】〔2〕光重合性化合物

本発明の組成物において、アクリロイル基のような光重合性官能基を含有するアルカリ可溶性樹脂を用いれば、

基は、アルカリ可溶性樹脂の分子中に多い方が空気硬化性に優れるが、余り多くすると耐薬品性等に支障が起きる。従って、好ましくは、分子中に4~15個、特にアリルエーテル基、芳香族エーテル基が分子主鎖末端に複数個あることが好ましい。

【0054】本発明において、アルカリ可溶性樹脂の特に好ましい分子設計としては、(a)2個以上のアリルエーテル基又は芳香族エーテル基を持つモノアルコール成分、(b)2価の水酸基を持つエポキシアクリレート及び又はグリセリンモノアリルエーテル、及び(c)4塩基酸2無水物をその構成成分とする。具体的には、分子末端にアリルエーテル基又は芳香族エーテル基を持ち、分子内にカルボキシル基を含有し、目的によって更に分子側鎖にアクリロイル基及び又はアリルエーテル基を持つポリエステル系樹脂が挙げられる。

【0055】代表的構造式を以下に示す。

【0056】

【化6】

光重合性化合物を必ずしも必要としない。しかし、沸点が常圧下で100℃以上で、分子量2000以下の低~中分子量のオリゴマーなどの光重合性化合物を併用することによりパターン再現性、現像適性をさらに改善することができる。このような光重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物を好ましく挙げることができる。

【0059】具体的には、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン

(アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリ (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多価アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後 (メタ) アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げるができる。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

【0060】更に好ましくは、空気硬化性を向上し、良好なパターン再現性、現像適性を得るオリゴマーとして、アリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基含有の光重合性化合物を用いることである。具体的にはアリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基含有のモノアルコールと (メタ) アクリロイル基含有のモノアルコールとのウレタンアダクト物、或はアリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基含有のモノアルコールと (メタ) アクリロイル基含有のモノアルコールと多塩基酸無水物とのエステル化物のような光重合性化合物が挙げられる。また、これらのオリゴマーを2種以上使用しても構わない。特に好ましいエーテル基含有モノアルコールと (メタ) アクリロイル基含有のモノアルコールとのウレタンアダクト物は、特開平8-231922号公報に紹介されている方法で合成することができる。但し、該公報では分子量が2,000以上のオリゴマーを推奨しているが、本発明の組成物においては、2,000以下の分子量でしかも常圧下で100℃以上の沸点を持つことが好ましい。この理由は、2,000以上のオリゴマーを用いると良好なパターン再現性、現像適性が損なわれる、あるいは現像時間が長くなりタクトタイムが長くなって生産性が悪くなる等の問題が起こることがあるためである。

【0061】前記アリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基含有の光重合性化合物の最も好ましい態様は、分子内の平均したアリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基が1.0以上、特に好ましくは2.0以上で、かつ (メタ) アクリロイル基数が1.0以上、特に好ましくは2.0以上である物質である。

【0062】前記、アリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基含有のモノアルコールと (メタ) アクリロイル基含有のモノアルコールとのウレタンアダクト物による光重合性化合物の適正な合成例

【0063】(1) 多価イソシアネート化合物、(2) 複数の (メタ) アクリロイル基を持つモノアルコール、及び (3) 複数のアリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基を持つモノアルコールからなるウレタン系ア

リルオリゴマー (I) の合成は特開平8-231922に紹介されている方法で製造できるが、具体的な原料の仕込みモル比などは本発明の目的に合わせて変更する必要がある。

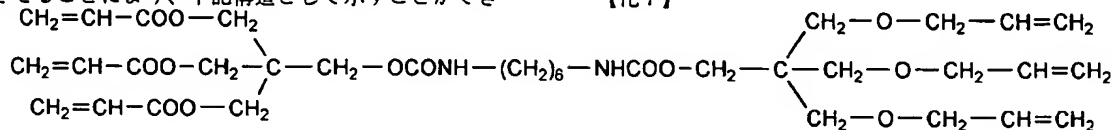
【0064】多価イソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を平均して2個以上含有する化合物を意味する。イソシアネート基の平均値が2未満である、同一分子内に多価 (メタ) アクリロイル基と多価アリルエーテル基及び／又は芳香族エーテル基の導入が難しくなる。多価イソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物類、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体、イソシアヌレート変性体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体等のトリイソシアネート化合物、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートのような多価イソシアネート化合物及びその混合物等が挙げられる。特に、カラーフィルターのように耐熱変色、耐光性を必要とする用途ではベンゼン骨格を含まないヘキサメチレンジイソシアネート及びその変性体が良いが、黒色のブラックマトリックス用ではこの限りではない。

【0065】複数の (メタ) アクリロイル基を持つモノアルコールの具体例としては、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートなどの多価アルコールの (メタ) アクリレートで水酸基を一つだけ残したものが挙げられる。中でも好ましいのは、1分子の中に多くの (メタ) アクリロイル基を含むペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートである。但し、これらは純粋なものは市販されておらず、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートはテトラ (メタ) アクリレートとの混合物、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートはヘキサ (メタ) アクリレートとの混合物であるが、そのままウレタンアクリレートの原料として使用することも可能である。市販品としては東亜合成 (株) 製や日本化薬 (株) 製のものがある。

【0066】複数のエーテル基を持つモノアルコールは、ウレタン系アクリルオリゴマー (I) を含有する空気硬化性樹脂組成物の相溶性及び共重合性を向上させるための成分であり、前記アルカリ可溶性樹脂を合成する際の原料成分 (a) と同様のものが挙げられる。このような市販品として、トリメチロールプロパンジアリルエーテル (ネオアリルT-20)、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル (ネオアリルP-30M (何れもダイソー (株) 製) がある。

【0067】ウレタン系アクリルオリゴマー (I) を構成する成分 (a) ~ (c) の組成は目的に応じて任意に

選択することができる。本発明に適合した、代表的なウレタン系アクリルオリゴマー (I) は、(a) ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI と略す)、(b) ペンタエリスリトールトリアクリレート、及び (c) ペンタエリスリトールトリアリルエーテルを所定のモル比で反応させることにより、下記構造として示すことができ



ペンタエリスリトールトリアクリレートのモノアルコール残基

HDIのウレタン結合

ペンタエリスリトールトリアリルエーテルのモノアルコール残基

【0069】〔3〕光重合開始剤

本発明の組成物に用いられる光重合開始剤としては、公知のものを使用できる。具体的にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

【0070】また、下記(i)及び(ii)で挙げた化合物も使用することができる。

(i) ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル-s-トリアジン化合物から選択された少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、および3-アリアル置換クマリン化合物。

(ii) 少なくとも1種のロフィン2量体。

ここで、(i)と(ii)は光重合開始剤であり、重合性モノマー成分を光照射によって重合させる作用を有するものである。

【0071】(i)のハロメチルオキサジアゾールやハロメチル-s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物の内、ハロメチルオキサジアゾール化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の下記一般式I Vで示される2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物が挙げられる。

る。但し、原料に不純物が含まれるため、更に高分子化したものや、水酸基を持たない不純物はそのまま低分子未反応物として残ることになるが本発明においてはこれは特に問題とはならない。

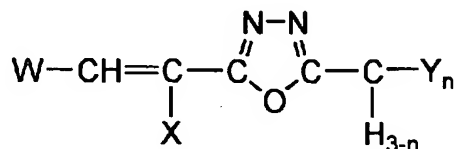
【0068】

【化7】

【0072】

【化8】

一般式 IV

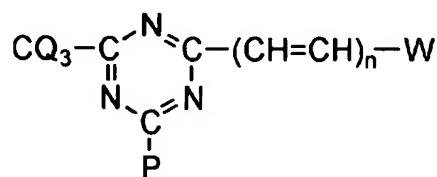


【0073】一般式I V中：Wは、置換された又は無置換のアリアル基を、Xは水素原子、アルキル基又はアリアル基を表す。Yは、弗素原子、塩素原子又は臭素原子を表す。nは、1～3の整数を表す。一般式I Vの具体的な化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。上記ハロメチル-s-トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭59-1281号公報に記載の下記一般式Vに示されるビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の下記一般式VIに示される2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び下記一般式VIIで示される4-(p-アミノフェニル)-2,6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0074】

【化9】

一般式 V

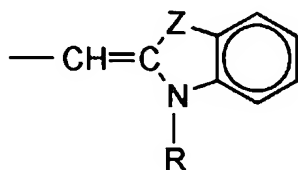


【0075】一般式V中：Qは、Br又はClを表す。
Pは、 $-CQ_3$ （Qは上記と同義である）、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-N(R)_2$ 、又は $-OR$ （ここで、Rはフェニル又はアルキル基を示す）を表す。Wは、置換されていてもよい芳香族基、置換されていてもよい複素環式基、又は下記一般式VAで表される一価の基を表す。

【0076】

【化10】

一般式 VA

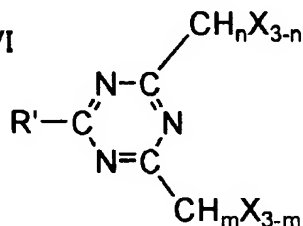


【0077】一般式VA中、Zは $-O-$ 又は $-S-$ であり、Rは上記と同義である。

【0078】

【化11】

一般式 VI

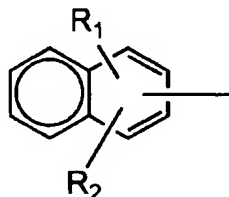


【0079】一般式VI中：Xは、Br又はClを表す。m、nは0～3の整数である。R'は、下記一般式VIAで示される基を表す。

【0080】

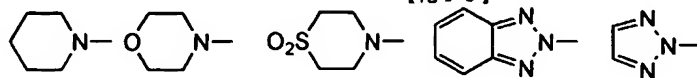
【化12】

一般式 VIA



【0081】（上記一般式VIA中、R1は水素原子又はORc（Rcはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基）、R2はCl、Br、アルキル、アルケニル、アリール、又はアルコキシ基を表す。）

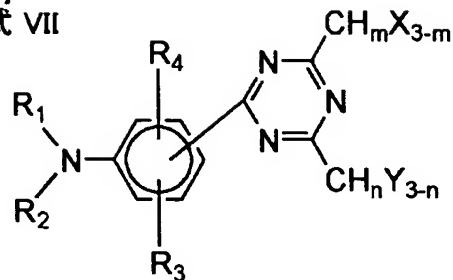
【0082】



【0088】一般式Vの具体的な例としては、2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2，4-ビス（トリクロロメチル）

【化13】

一般式 VII



10

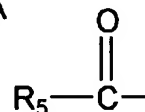
【0083】一般式VII中：R1、R2は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、下記一般式VIA又はVIBで示される基を表す。R3、R4は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。X、Yは、同一または異なって、Cl又はBrを表す。m、nは、同一または異なって、0、1又は2を表す。

【0084】

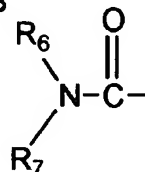
20

【化14】

一般式 VIIA



一般式 VIIB



30

【0085】一般式VIA及びVIB中、R5、R6、R7は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。置換アルキル基及び置換アリール基における置換基の例としては、フェニル基等のアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、アシル基、ニトロ基、ジアルキルアミノ基、スルホン誘導体等が挙げられる。

【0086】一般式VIIにおいて、R1とR2がそれらと結合している窒素原子と共に非金属原子からなる異節環を形成してもよく、その場合、異節環としては下記に示されるものが挙げられる。

【0087】

【化15】

-6-（1-p-ジメチルアミノフェニル-1，3-ブタジエニル）-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリア

50

ジン等が挙げられる。

【0089】一般式VIの具体的な例としては、2-
(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチ
ル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1
-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリ
アジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-
4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-
(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス
-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2
-メトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビ
ス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-
(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6
-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4
-(2-ブトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,
6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-
(2-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス
-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキ
シ-5-メチル-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス
-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキ
シ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメ
チル-s-トリアジン、2-(5-メトキシ-ナフト-
1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリ
アジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)
-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジ
ン、2-(6-エトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6
-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-
(4, 5-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6
-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン等が挙げられ
る。

【0090】一般式VIの具体例としては、4-[p-
N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニ
ル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジ
ン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(エトキシカル
ボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリク
ロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ
(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリ
クロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p
-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-
2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4
-[p-N-クロロエチルアミノフェニル]-2, 6-
ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-
N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2,
6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-
[p-N, N-ジ(フェニル)アミノフェニル]-2,
6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-
(p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル)-
2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4
-[p-N-(p-メトキシフェニル)カルボニルアミ
ノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリ
アジン、4-[m-N, N-ジ(エトキシカルボニル

メチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメ
チル)-s-トリアジン、4-[m-プロモ-p-N,
N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]
-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、
4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニ
ルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロ
メチル)-s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-
N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニ
ル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジ
ン、4-[o-プロモ-p-N, N-ジ(エトキシカル
ボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリク
ロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p
-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェ
ニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジ
ン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカル
ボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリク
ロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-プロモ-p
-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2,
6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-
[o-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノ
フェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリ
アジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(クロロ
エチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメ
チル)-s-トリアジン、4-[m-プロモ-p-N,
N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ
(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-ク
ロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニ
ル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジ
ン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(クロロエチ
ル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチ
ル)-s-トリアジン、4-(m-プロモ-p-N-エ
トキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ
(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-ク
ロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニ
ル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジ
ン、4-(m-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメ
チルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチ
ル)-s-トリアジン、4-(o-プロモ-p-N-エ
トキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ
(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-ク
ロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニ
ル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジ
ン、4-(o-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメ
チルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチ
ル)-s-トリアジン、4-(m-プロモ-p-N-ク
ロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリク
ロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-フロロ-p
-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(ト

リクロロメチル) -s-トリアジン、4-(o-ブromo-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-フクロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、等が挙げられる。

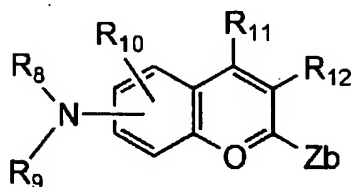
【0091】これら開始剤には増感剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブromo-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノ、2-エチル-9,10-アントラキノ、2-tert-ブチル-9,10-アントラキノ、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノ、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

【0092】(i)における上記3-アリアル置換クマリン化合物は、下記一般式VIIで示される化合物である。

【0093】

【化16】

一般式 VIII



【0094】R8は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリアル基(好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基)を、R9は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリアル基、下記一般式IIIAで示される基(好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、一般式IIIAで示される基、特に好ましくは一般式IIIAで示される基)を表す。R10、R11はそれぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、

エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基(例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリアル基(例えばフェニル基)、アミノ基、-N(R16)(R17)、ハロゲン原子(例えばCl、Br、F)を表す。

好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、-N(R16)(R17)、Clである。R12は、置換されてもよい炭素数6~16のアリアル基(例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、グミル基)を表す。置換基としてはアミノ基、-N(R16)(R17)、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基(例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばCl、Br、F)が挙げられる。R13、R14、

R16、R17は、同一または異なって、それぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)を表す。R13とR14及びR16とR17は、互いに結合し窒素原子とともに複素環(例えばピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピラゾール環、ジアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環等)を形成してもよい。R15は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリアル基(例えばフェニル基)、アミノ基、N(R16)(R17)、ハロゲン原子(例えばCl、Br、F)を表す。Zbは=O、=Sあるいは=C

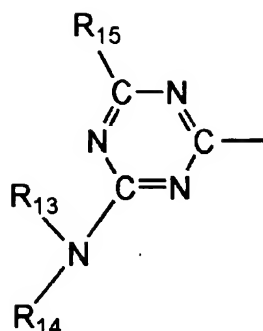
(R18)(R19)を表す。好ましくは=O、=S、=C(CN)2であり、特に好ましくは=Oである。R18、R19は、同一または異なって、シアノ基、-COOR20、-COR21を表す。R20、R21はそれぞれ炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基(例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、置換されてもよい炭素数6~10のアリアル基(例えばフェニル基)を表す。

【0095】特に好ましい3-アリアル置換クマリン化合物は一般式IXで示される|(s-トリアジン-2-イル)アミノ|-3-アリアルクマリン化合物類である。

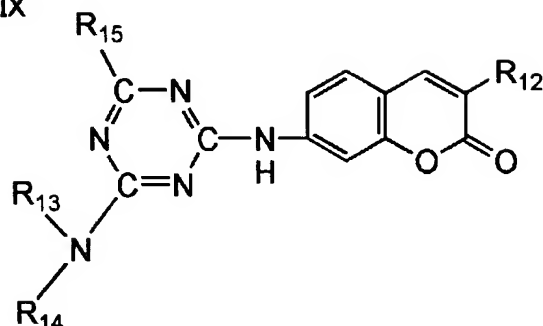
【0096】

【化17】

一般式 VIII A



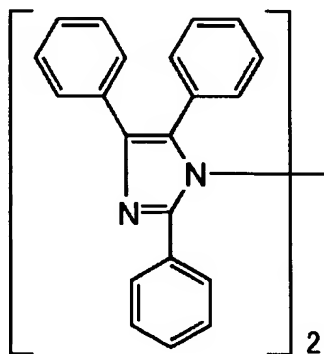
一般式 IX



【0097】(ii) ロフィン二量体は2個のロフィン残基からなる2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル二量体を意味し、その基本構造を下記に示す。

【0098】

【化18】



【0099】その具体例としては、2-(*o*-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

【0100】本発明では、以上の開始剤の他に他の公知

のものも使用することができる。米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号明細書および第2, 367, 670号明細書に開示されている α -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号および第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/*p*-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチロール-s-トリアジン系化合物。

【0101】更にこれらの光重合開始剤と併用して有機過酸化物を熱重合開始剤として使うことも可能である。有機過酸化物の中で、特に有用なものは、分子内にベンゾフェノン骨格を有し、光及び熱の両方で重合を開始できるベンゾフェノン系ペルオキシカーボネートが好ましく、以下のような化合物が挙げられる。(以下、これらも含めて光重合開始剤として扱う。)

【0102】3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-オクチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、

ル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(クミ
 ルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4,
 4'-トリ(トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾ
 フェノン、3, 5, 4'-トリ(トープチルペルオキシ
 カルボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 5-トリ(ト
 ープチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,
 3, 4-トリ(トープチルペルオキシカルボニル)ベン
 ゾフェノン、3, 4, 4'-トリ(ト-アミルペルオキ
 シカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリ
 (ト-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェ
 ノン、3, 4, 4'-トリ(ト-オクチルペルオキシカル
 ボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリ(クミ
 ルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-メトキシ
 -3', 4', 5'-トリ(トープチルペルオキシカルボ
 ニル)ベンゾフェノン、4-エトキシ-3', 4', 5'
 -トリ(トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェ
 ノン、4-ジメチルアミノ-3', 4', 5'-トリ(ト
 ープチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-
 ジエチルアミノ-3', 4', 5'-トリ(トープチルペ
 ルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-シアノ-
 3', 4', 5'-トリ(トープチルペルオキシカルボニ
 ル)ベンゾフェノン、4-メチル-3', 4', 5'-トリ
 (トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェ
 ノン、4-エチル-3', 4', 5'-トリ(トープチルペ
 ルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-シクロヘキ
 シル-3', 4', 5'-トリ(トープチルペルオキシカル
 ボニル)ベンゾフェノン、4-ニトロ-3', 4',
 5'-トリ(トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾ
 フェノン、4-ジメチルアミノ-3', 4'-ジ(トープ
 チルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ジエ
 チルアミノ-3', 4'-ジ(トープチルペルオキシカル
 ボニル)ベンゾフェノン、4-シアノ-3', 4'-ジ
 (トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェ
 ノン、4-メチル-3', 4'-ジ(トープチルペルオキシカル
 ボニル)ベンゾフェノン、4-エチル-3', 4'-ジ
 (トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェ
 ノン、4-シクロヘキシル-3', 4'-ジ(トープチルペ
 ルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ニトロ-3',
 4'-ジ(トープチルペルオキシカルボニル)ベンゾ
 フェノン

【0103】光重合開始剤の使用量は、組成物の全固形
 分の0.01質量%~10質量%が好ましく、より好ま
 しくは1質量%~8質量%である。開始剤の使用量が
 0.01質量%より少ないと重合が進み難く、また、1
 0質量%を超えると重合率は大きくなるが分子量は低
 くなり膜強度が弱くなる傾向がある。

【0104】光重合性化合物と光重合開始剤の配合合計
 量は、組成物の全固形分の10~80質量%が好まし
 く、20~70質量%がより好ましい。尚、全固形分と
 は、組成物を構成する全成分から溶媒を除いた残りの成

分をいう。

【0105】〔4〕着色剤

本発明の光硬化性樹脂組成物には、更に着色剤を含有す
 ることができる。特に、本発明の組成物をカラーフィル
 ター材料として用いる場合には、着色剤が必須である。
 ここで、着色剤としては着色顔料または染料を挙げるこ
 とができる。本発明で使用できる染料は、特に制限はな
 く、従来カラーフィルター用として公知の染料が使用で
 きる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭
 64-91102号公報、特開平1-94301号公
 報、特開平6-11614号公報、特登2592207
 号公報、米国特許4808501号明細書、米国特許5
 667920号明細書、米国特許5268245号明細
 書、米国特許5140396号明細書、米国特許505
 9500号明細書、米国特許5667920号明細書、
 特開平5-333207号公報、特開平6-35183
 号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-19
 4828号公報、等に開示されている色素が使用でき
 る。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノア
 ザ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ベン
 ジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールア
 ザ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、トリフェニルメタ
 ン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン
 系等の染料が使用できる。特に、ベンゾフェノン系過酸
 化物や、熱重合架橋剤の多官能脂環式エポキシ化合物を
 用いた硬化性組成物は比較的低温での硬化が可能なの
 で、顔料に比較して耐熱性に劣る染料であっても硬化膜
 に耐久性を付与するためのポスト・バークの際の高温度
 下にさらされても分解等の問題が軽減することができ
 る。

【0106】本発明に用いることができる着色顔料とし
 ては、従来公知の種々の無機顔料、有機顔料またはカー
 ボンブラック、チタンブラックを用いることができる。
 無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される
 金属化合物であり、具体的には鉄、コバルト、アルミニ
 ウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、ク
 ロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および前記金
 属の複合酸化物を挙げることができる。有機顔料として
 は、カラーインデックス(C.I.)ナンバーで以下に示
 すものが挙げられる。C.I. Pigment Yell
 ow: 11、20、24、31、53、83、86、9
 3、99、108、109、110、117、125、
 137、138、139、147、148、150、1
 51、153、154、166、168、167、18
 5
 C.I. Pigment Orange: 36、38、4
 3、51、55、59、61
 C.I. Pigment Red: 9、97、105、1
 22、123、149、150、155、168、17
 1、175、176、177、180、192、20

9、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、242、254
 C.I. Pigment Violet: 19、23、29、30、32、37、39、40、50
 C.I. Pigment Blue: 1、2、15、15:3、15:6、16、22、60、64、66、
 C.I. Pigment Green: 7、36、37
 C.I. Pigment Brown: 23、25、26、28
 C.I. Pigment Black: 1、7

【0107】これら有機顔料は、単独もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いられる。

【0108】〔5〕遷移金属塩

本発明の光硬化性組成物には、更に遷移金属塩を含むことによって、酸素捕捉効果をより高めることが出来る。適当な遷移金属元素には、マンガンIIまたはIII、鉄IIまたはIII、コバルトIIまたはIII、銅IまたはII、ロジウムII、IIIまたはIV、及びルテニウムが含まれるが、それらに限定されるものではない。好ましい遷移金属元素は、鉄、ニッケル、銅、マンガン、及びコバルトであり、より好ましくはマンガン、及びコバルト、最も好ましくはコバルトである。遷移金属に対し適した対イオンは有機または無機の陰イオンである。それらには塩化物、酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサノエート、クエン酸、グリコール酸、安息香酸、ネオデカン酸、またはナフテン酸の陰イオンが含まれるが、それらに限定されるものではない。好ましくは有機陰イオンである。特に好ましい塩には、2-エチルヘキサノ酸コバルト(II)、安息香酸コバルト、及びネオデカン酸コバルト(II)が挙げられる。遷移金属塩の量は、用いる遷移金属塩の種類に応じて異なる。例えば、遷移金属としてコバルトを用いる場合には、本発明の光硬化性組成物の固形分中に、ネオデカン酸コバルトの形で約1000ppmのコバルトを含有する組成物が挙げられる。また、遷移金属塩によっては、着色するものがあり、着色を嫌うカラーフィルター用途には添加できないものもあるが、ブラックマトリックス用黒色の光硬化性組成物には、着色は関係なく、この遷移金属塩の添加は特に有用である。

【0109】〔6〕熱重合架橋剤

本発明の組成物においては、熱重合架橋剤を更に含有することができる。熱重合架橋剤は、特に限定されるものではないが、多官能脂環式エポキシ化合物が好ましい。特に好ましくは15官能のダイセル化学(株)製DPE3150を挙げることができる。この熱重合架橋剤を含有することによって、熱硬化することによって、架橋密度を向上し、硬化後の永久膜としての耐薬品性を向上することができる。

【0110】多官能脂環式エポキシ化合物の組成物中の含有割合は、当量比で本発明の組成物中のアルカリ可溶

性樹脂のカルボキシル当量に対して、0.5~1.5当量であることが好ましく、より好ましくは0.8~1.2当量である。多官能脂環式エポキシ化合物の配合量の計算は、架橋するアルカリ可溶性樹脂の酸価から当量比割合(1/1)にするととき次の計算式で配合量を求めることができる。

$$(\text{COOH当量}) = \text{KOHの分子量} \times 1000 / (\text{酸価})$$

多官能脂環式エポキシ化合物の配合量は上記計算式においてアルカリ可溶性樹脂のCOOH基とエポキシ基の数の比(エポキシ当量/COOH基当量)が、0.5未満では架橋密度が低くなる場合がある。また1.5を超えると架橋しないエポキシが存在することになり、特に液晶の電圧保持率の低下を引き起こす場合がある。尚、多官能脂環式エポキシ化合物の組成物中の含有量の基準として、アルカリ可溶性樹脂の官能基としてカルボキシル基の量にしたが、アルカリ可溶性樹脂中の他の官能基(フェノール性OH基等)が基準でもよい。

【0111】以下に本発明において用いられる絶縁性カーボンブラックについて詳述する。本発明における絶縁性カーボンブラックとは、例えば、カーボンブラック粒子表面に有機物が吸着、被覆または化学結合(グラフト化)していることなど、カーボンブラック粒子表面に有機化合物を有していることであり、そして、下記のような方法で粉末としての体積抵抗を測定した場合絶縁性を示すカーボンブラックのことである。

【0112】絶縁性カーボンブラックとして、例えば、特開平11-60988号公報、特開平11-60989号公報、特開平10-330643号公報、特開平11-80583号公報、特開平11-80584号公報、特開平9-124969号公報、特開平9-95625号公報に開示されている樹脂被覆カーボンブラックを使用することができる。

【0113】その他、カーボンブラックを適宜樹脂で被覆したものでよい。カーボンブラックを樹脂(被覆樹脂)で被覆するには、カーボンブラックに被覆樹脂及び溶剤を加えてミルベースをつくり、それをフラッシング処理やニーダー、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、2本又は3本ロールミル、エクストルーダー、ペイントシェーカー、超音波、ホモジナイザーなどの方法により分散処理を行う。これらの処理方法は2つ以上組合わせることも可能である。必要に応じてカーボンブラックを均一に分散させるため分散剤を用いることができる。

【0114】カーボンブラックとしては、例えば、三菱化学社製のカーボンブラック#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、

#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、ダイヤブラックA、ダイヤブラックN220M、ダイヤブラックN234、ダイヤブラックI、ダイヤブラックLI、ダイヤブラックII、ダイヤブラックN339、ダイヤブラックSH、ダイヤブラックSHA、ダイヤブラックLH、ダイヤブラックH、ダイヤブラックHA、ダイヤブラックSF、ダイヤブラックN550M、ダイヤブラックE、
 10 ダイヤブラックG、ダイヤブラックR、ダイヤブラックN760M、ダイヤブラックLP。キャンカーブ社製のカーボンブラックサーマックスN990、N991、N907、N908、N990、N991、N908。旭カーボン社製のカーボンブラック旭#80、旭#70、旭#70L、旭F-200、旭#66、旭#66HN、旭#60H、旭#60U、旭#60、旭#55、旭#50H、旭#51、旭#50U、旭#50、旭#35、旭#15、アサヒサマル、デグサ社製のカーボンブラックColorBlack Fw200、ColorBlack Fw2、ColorBlack Fw2V、ColorBlack Fw1、ColorBlack Fw18、ColorBlack S170、ColorBlack S160、SpecialBlack 6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、SpecialBlack4A、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V等を挙げることができる。

【0115】本発明において、上記樹脂で被覆されたカーボンブラックの形態としては、粉末、ペースト状、ペレット状、ペースト状、シート状等が挙げられる。樹脂で被覆されたカーボンブラックの好ましい平均粒径は0.003～0.5 μ mの範囲であり、より好ましくは0.005～0.3 μ mの範囲であり、これにより本発明の種々の効果、特に現像性と画像再現性が一層優れるようになる。

【0116】これらの被覆樹脂の質量平均分子量の好ましい範囲は1,000～50,000であり、より好ましくは2,000～35,000である。50,000を超えると現像性が低下する傾向がある。

【0117】分散剤には、上記被覆樹脂をそのまま用いるほか、後述するような分散剤が併用可能である。これらの分散剤は単独でも、また、複数組み合わせても使用可能である。分散処理によりカーボンブラック表面に樹脂が吸着されると同時にカーボンブラック粒子の凝集が破壊され粒径が微細化される。

【0118】分散剤としては、BYK社製のAnti-Terra-U、Disperbyk-160、161、162、163、ZENECA社製のSolspers20000、24000GR、26000、280

00、楠本化成社製のDA-703-50、NDC-8194 L、NDC-8203L、NDC-8257 L、KS-860、花王社製のホモゲナールL-18、L-1820、L-95、L-100、日本ペイント社製のVP5000、グッドリッチ社製のE5703P、ユニオンカーバイド社製のVAGH、東洋紡社製のUR8200、日本ゼオン社製のMR113、等の公知の分散樹脂を使用することができる。

【0119】また、フタロシアニン誘導体（市販品EFKA-745（森下産業製））；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-No.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業製）、W001（裕商製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成製）、メガファックF171、F172、F173

（大日本インキ製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068（旭硝子製）等のフッ素系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商製）等のアニオン系界面活性剤；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450（以上森下産業製）、デイスパースエイド6、デイスパースエイド8、デイスパースエイド15、デイスパースエイド9100（サンノブコ製）等の高分子分散剤；ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ株式会社製）；アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123（旭電化製）およびイソネットS-20（三洋化成製）も挙げられる。

【0120】絶縁性カーボンブラックの添加量は、組成物中、通常10～60質量%が好ましく、より好ましくは20～55質量%、特に好ましくは25～50質量%である。

【0121】〔7〕 溶剤

本発明の組成物を調製する際に使用する溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢

酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等；エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PQMEA）、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【0122】これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好ましく用いられる。

【0123】これらの溶剤は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0124】〔8〕その他の成分

本発明の組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外の樹脂、界面活性剤、密着促進剤、酸

化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

【0125】本発明の組成物には、上記樹脂以外の結着樹脂を本発明の目的の達成を損なわない範囲で、通常アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、30質量部以下を配合することができる。配合することができる結着樹脂としては、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニールピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニールアルコール、アルコール可溶性ナイロン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）とエピクロロヒドリンから形成されたポリエーテル（フェノキシ樹脂）などが挙げられる。

【0126】また、本発明の組成物には、前記カーボンブラックの分散に用いられるような界面活性剤をさらに配合できる。

【0127】他の添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 6-ジtert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0128】また、光照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1, 000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチ

ルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0129】本発明の組成物には以上の他に、更に、重合禁止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0130】〔9〕本発明の組成物の使用方法
本発明は、上記のような、本発明の着色剤（着色顔料）を含む光硬化性組成物から製造された硬化膜を含むカラーフィルターやブラックマトリックスにも関わる。以下に本発明の光硬化性組成物を用いてカラーフィルターやブラックマトリックスを製造する方法について説明する。本発明の着色剤を含む光硬化性着色組成物からカラーフィルターやブラックマトリックスを製造する方法としては、具体的には、上記組成物の構成成分を混合分散する工程、得られた分散塗布液を基板上に塗布・乾燥する工程、得られた乾燥塗布膜にパターン露光する工程、露光後にアルカリ現像する工程、次に加熱処理する工程を順次行い、各色ごとに前記工程を順次繰り返して硬化皮膜を作製することができる。これによりカラーフィルターやブラックマトリックスが得られる。この際に、各色がその前に塗工され、熱硬化されたパターンの上に塗布されて、またパターン形成されていくので、前のパターンの耐薬品性などに起因する混色や、その他の問題を防ぐため、工程管理には細心の注意が必要である。

【0131】本発明の光硬化性組成物を用いて形成されるカラーフィルターやブラックマトリックスの好ましい製造方法についてより詳細に説明する。まず、本発明の光硬化性着色組成物は、上記主要成分、さらに必要に応じて用いられるその他の任意成分を溶剤と混合し、必要により各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。本発明のブラックマトリックス及びカラーフィルター用光硬化性着色組成物は、基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布することができる。

【0132】基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラ

ス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板、プラスチック基板等が挙げられる。

【0133】次に塗布された光硬化性組成物層は、乾燥して乾燥塗布膜を形成する。この場合の乾燥は、ホットプレート、オーブン等で90～120℃の温度で、60秒から180秒で行うことができる。ここで、乾燥塗布膜の膜厚としては、1μm～3μmが好ましい。

【0134】次に上記乾燥塗布膜に所定のマスクパターンを介して露光する。乾燥塗布膜は未だ残存溶媒があるため、密着露光するとマスクを汚す可能性がある。このため、マスクと基板面の距離を通常30μm～300μm離して露光する。これにより光が当たった部分だけが硬化するが、この時空気中の酸素による重合阻害を受ける。本発明のような酸素を捕捉する光硬化性組成物やハロゲン化水素などを発生し、酸素を遮断するような重合開始剤を用いた光硬化性組成物にすることによって酸素による重合阻害を防ぐことができる。この場合、使用できる露光光としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0135】パターン露光された膜は、アルカリ現像液で現像する。これにより、上記露光により光が当たらなかった部分は、アルカリ水溶液に溶け出し、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、光未照射部の感光性を溶解し、一方光照射部を溶解しないものであればいかなるものも用いることができる。具体的には環境問題が少なく、廉価なアルカリ性の水溶液を用いることができる。現像温度としては通常20℃～30℃であり、現像時間としては30～90秒である。

【0136】アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄し、乾燥させる。

【0137】現像後に加熱硬化処理（ポストバーク）を行う。上記にて光硬化して残った部分は、重合度が十分ではないので、より耐溶剤性等を高めるために、更に熱硬化（ポストバーク）を行い、熱重合を進める。通常はコンベクションオーブンで220℃で40～60分である。ベンゾフェノン系過酸化物及び多官能脂環式エポキシ樹脂を含む組成物とすれば、従来では高温かつ長時間かかるこの工程を、短時間又は低温にしてエネルギーを少なくしても、熱重合ができ、耐溶剤性などの特性を十

分に出すことが可能となる。

【0138】カラーフィルターの製造方法は、必要により、上記工程を順次行い、各色（3色あるいは4色）ごとに前記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造してカラーフィルターやブラックマトリックスを得る。このカラーフィルターを用いてカラー液晶表示装置を作成することができるが、その方法は、基板上に薄膜トランジスタ膜、配向膜を付け、一方で上記本発明の組成物を用いて製造されたカラーフィルター上に配向膜、透明電極膜を付け、両者をシール剤で張り合わせた後、液晶を注入する方法が挙げられる。

【0139】オーバーコート剤はカラーフィルター上に塗布し、カラーフィルターの凹凸を平坦化する材料であり、基板に挟持される液晶の厚みをより一定にし、液晶にかかる電圧のムラをなくすことにより、画像の鮮明さなどを良くするものである。このオーバーコート剤として本発明の光硬化性組成物を用いれば、カラーフィルター基板全面に塗布、乾燥後、マスクを介し露光、現像しカラーフィルターの外周部分のシール剤を付ける所はオーバーコート剤を除去し、LCDの信頼性を向上することができる。

【0140】従来の液晶表示装置の液晶が注入された基板間に形成するスペーサーは、粒子径が均一の微粒子の球状ポリマーが使われていた。即ち、基板を貼り合わせる前に、一方の基板面上に前記球状ポリマーの微粒子を均一に振りまき、基板を貼り合わせてから液晶を注入していた。それに対して、本発明の光硬化性組成物をスペーサーとして使用するには、基板表面に塗布、乾燥、マスクを介して露光、現像し必要部分だけ残し、他は除去する。次いで、残った部分を熱硬化して、スペーサーとする。このことにより、液晶の厚みをより精度良くコントロールでき、前記理由と同じく画像の鮮明さなどを良くすることができる。

【0141】液晶層、薄膜トランジスタ膜、透明電極膜については、この分野で用いられているものを用いることができる。また、本発明のカラー液晶表示装置の製造方法も、この分野で用いられている方法を用いることができる。本発明のカラー液晶表示装置の構造及びその製造法は、特に制限はなく、従来公知のものが使用できる。例えば、「LCDパネル部品・材料技術」月刊エフ

ビーディ・インテリジェンス増刊号（1999）に記載のカラー液晶表示装置の構造及びその製造法に従うことができる。

【0142】本発明の光硬化性組成物の用途として、主にカラーフィルターやブラックマトリックスへの用途を主体に述べてきたが、前述のスペーサーとブラックマトリックスの両方の機能を持たせた製造方法も検討されている。

【0143】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によっていささかも限定されて解釈されるものではない。尚、以下において「部」とは「質量部」を表すものである。アルカリ可溶性樹脂として（A）～（H）の合成について以下に詳述する。なお、（A）～（C）は実施例、（D）～（H）は比較例の樹脂である。また、光重合性オリゴマー（I）、（J）の合成についても以下に詳述する。

【0144】（1）分子主鎖末端の置換基にアリルエーテル結合を有し、分子内に2重結合を含有するアルカリ可溶性ポリエステル系樹脂（A）の合成
攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ビスフェノールA型エポキシアクリレート（昭和高分子（株）製、商品名リポキシSP-1507）774.4部、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物644部、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（ダイソー（株）製商品名ネオアリルP-30M）238部、2-エトキシプロピオン酸エチル（溶媒）2485.2部及び臭化テトラエチルアンモニウム3部を加え、攪拌しながら120℃に昇温し、この温度を維持しながら4時間反応し、IRにより酸無水物が消滅したことを確認して反応終点とした。得られたアルカリ可溶性樹脂（A）は、質量平均分子量4142で、平均して分子内にアクリロイル基8ケ、アリルエーテル基6ケ、カルボキシル基10ケを有する固形分酸価135mg KOH/g、固形分濃度40%の樹脂であった。

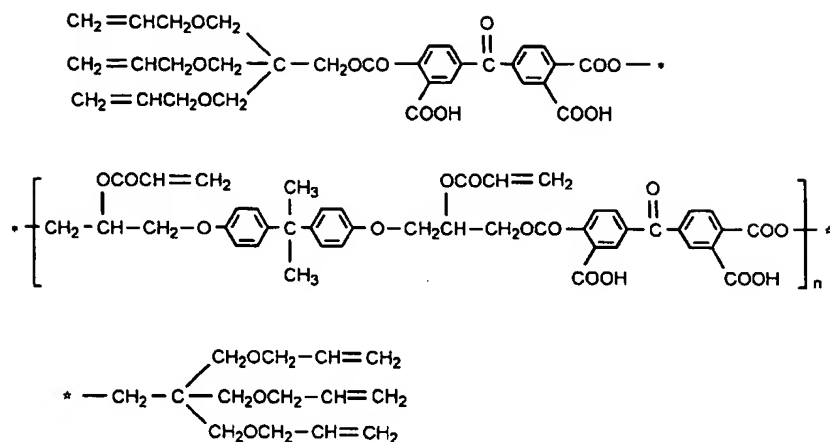
【0145】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

【0146】

【化19】

39

40



【0147】(2) 分子主鎖末端の置換基にアリルエーテル結合を有するアルカリ可溶性ポリエステル系樹脂 (B) の合成

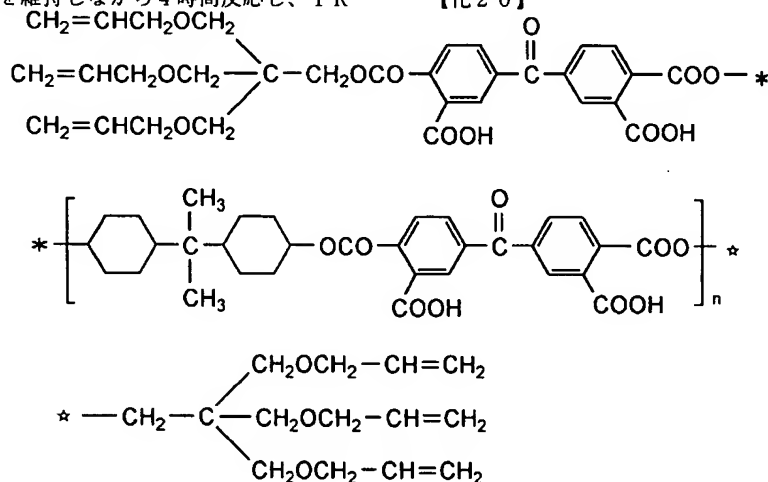
攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、水素添加ビスフェノールA 576部、ベンゾフェノントラカルボン酸2無水物 901.6部、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル 238.4部、2-エトキシプロピオン酸エチル (溶媒) 2574部及び臭化テトラエチルアンモニウム 3部を加え、攪拌しながら120℃に昇温し、この温度を維持しながら4時間反応し、IR

により酸無水物が消滅したことを確認して反応終点とした。得られたアルカリ可溶性樹脂 (B) は、質量平均分子量 4290で、平均して分子内にアクリロイル基 0ケ、アリルエーテル基 6ケ、カルボキシル基 14ケを有する固形分酸価 183 mg KOH/g、固形分濃度 40%の樹脂であった。

【0148】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

【0149】

【化20】



【0150】(3) 分子主鎖末端の置換基にベンジルエーテル結合を有するアルカリ可溶性ポリエステル系樹脂 (C) の合成

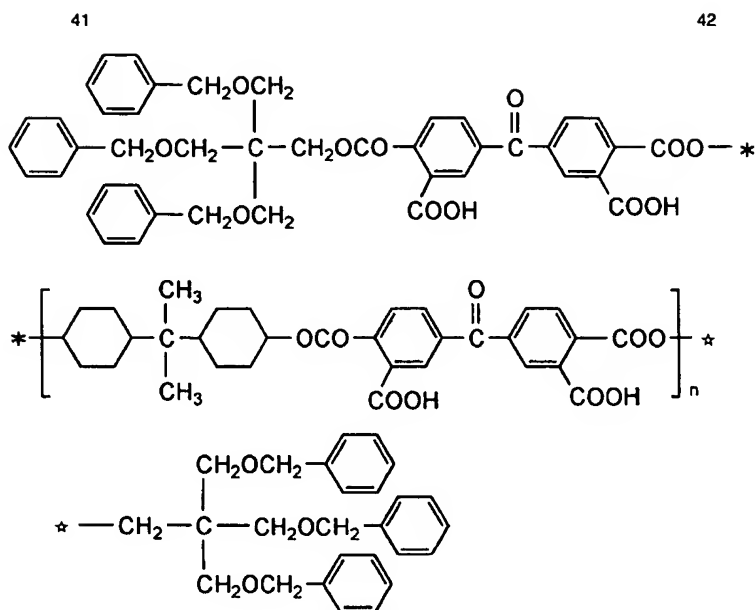
攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、水素添加ビスフェノールA 480部、ベンゾフェノントラカルボン酸2無水物 772.8部、ペンタエリスリトールトリベンジルエーテル 324.8部、2-エトキシプロピオン酸エチル (溶媒) 2366部及び臭化テトラエチルアンモニウム 3部を加え、攪拌しながら120℃に昇温し、この温度を維持しながら4時間反応し、I

Rにより酸無水物が消滅したことを確認して反応終点とした。得られたアルカリ可溶性樹脂 (C) は、質量平均分子量 3944で、平均して分子内にアクリロイル基 0ケ、ベンジルエーテル基 6ケ、カルボキシル基 12ケを有する固形分酸価 171 mg KOH/g、固形分濃度 40%の樹脂であった。

【0151】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

【0152】

【化21】



【0153】(4) 分子側鎖末端の置換基にアリルエーテル結合を有し、分子内に2重結合を含有するアルカリ可溶性アクリル系樹脂(D)の合成

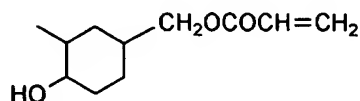
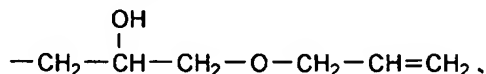
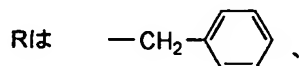
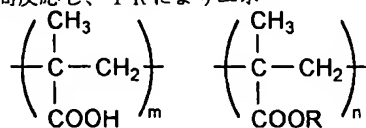
攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ベンジルメタクリレート6モルとメタクリル酸4モルの共重合体905.2部、アリルグリシジルエーテル182.4部、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレート283.2部、2-エトキシプロピオン酸エチル(溶媒)2056.2部及びトリフェニルホスフィン4.6部を加え、攪拌しながら120℃に昇温し、この温度を維持しながら4時間反応し、IRによりエポ

キシ基が消滅したことを確認して反応終点とした。得られたアルカリ可溶性樹脂(D)は、質量平均分子量6854で、平均して分子内にアクリロイル基8ヶ、アリルエーテル基8ヶ、カルボキシル基12ヶを有する固形分酸価98.2mg KOH/g、固形分濃度40%の樹脂であった。

【0154】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

【0155】

【化22】



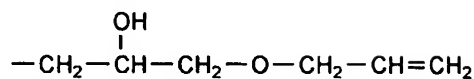
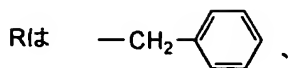
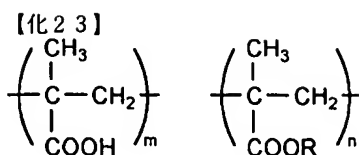
【0156】(5) 分子側鎖末端の置換基にアリルエーテル結合を有するアルカリ可溶性アクリル系樹脂(E)の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ベンジルメタクリレート5モルとメタクリル酸5モルの共重合体2100部、アリルグリシジルエーテル364.8部、2-エトキシプロピオン酸エチル(溶媒)1056.3部及びトリフェニルホスフィン3.6部を加え、攪拌しながら120℃に昇温し、この温度を維持し

ながら4時間反応し、IRによりエポキシ基が消滅したことを確認して反応終点とした。得られたアルカリ可溶性樹脂(E)は、質量平均分子量6162で、平均して分子内に、アリルエーテル基8ヶ、カルボキシル基12ヶを有する固形分酸価109.3mg KOH/g、固形分濃度40%の樹脂であった。

【0157】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

【0158】

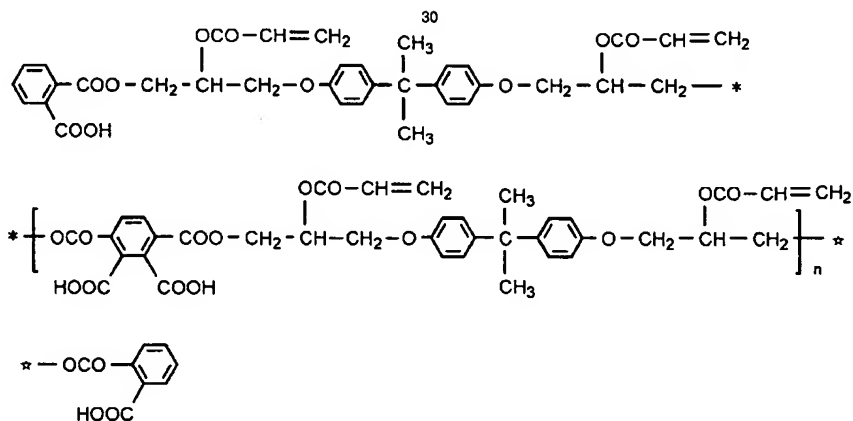
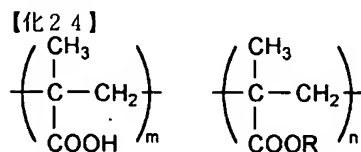


【0159】(6) アルカリ可溶性樹脂(F)

公知の重合方法で得られるアクリル系樹脂で、ベンジルメタクリレート7モルとメタクリル酸3モルの共重合体で質量平均分子量30,000、固形分濃度40%の2-エトキシプロピオン酸エチル溶液を用いた。分子内にはアクリロイル基、アリルエーテル基はないが、カルボキシル基60ケを有する固形分酸価112、7mg KOH/g、固形分濃度40%の樹脂であった。

【0160】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

【0161】



【0165】(8) 分子主鎖末端の置換基にアリルエーテル結合を有し、分子内に2重結合を含有し、カルボキシル基はない非アルカリ可溶性ポリウレタン系樹脂

(H)の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ビスフェノールA型エポキシアクリレート(昭和高分子(株)製、商品名リポキシSP-1507)1239部、ヘキサメチレンジイソシアネート538部、ペンタエリス

【0162】(7) 分子側鎖末端及び又は分子主鎖末端の置換基にエーテル結合がなく、分子内に2重結合を含有するアルカリ可溶性ポリエステル系樹脂(G)の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ビスフェノールA型エポキシアクリレート(昭和高分子(株)製、商品名リポキシSP-1507)1239部、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物1030部、無水フタル酸189.4部、2-エトキシプロピオン酸エチル(溶媒)1053.8部及び臭化テトラエチルアンモニウム3部を加え、攪拌しながら120℃に昇温し、この温度を維持しながら4時間反応し、IRにより酸無水物が消滅したことを確認して反応終点とした。得られたアルカリ可溶性樹脂(G)は、質量平均分子量3842で、平均して分子内にアクリロイル基8ケ、アリルエーテル基0ケ、カルボキシル基12ケを有する固形分酸価175mg KOH/g、固形分濃度40%の樹脂であった。

【0163】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表される。

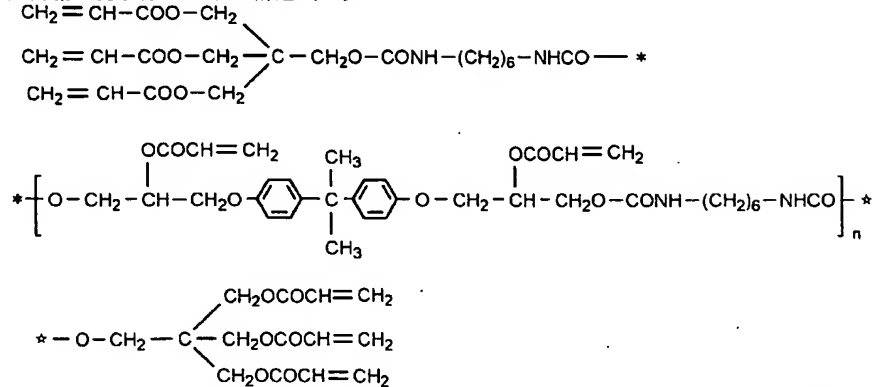
【0164】

【化25】

リトールトリアリルエーテル381部、2-エトキシプロピオン酸エチル(溶媒)925.2部、ジラウリン酸n-ブチル錫0.23部、及びメトキシフェノール1.53部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持しながら4時間反応し、さらに75℃まで昇温し、反応を継続し、イソシアネートの反応率が97%以上となったことを確認して反応終点とした。得られた非アルカリ可溶性ポリエステル系樹脂(H)は、質量平均

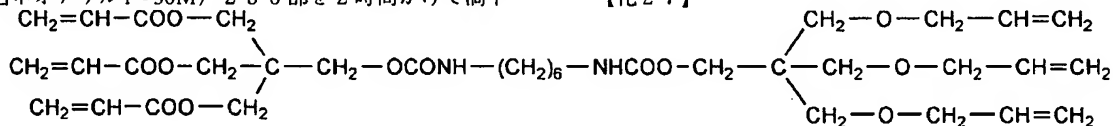
分子量3373で、平均して分子内にアクリロイル基8ケ、アリルエーテル基6ケ、カルボキシル基0ケを有する、固形分濃度40%の樹脂であった。

【0166】上記樹脂の主成分は以下の構造式で表され



【0168】(9) アリルエーテル基含有ウレタンアクリルオリゴマー (I) の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ヘキサメチレンジイソシアネート168.2部、2-エトキシプロピオン酸エチル(溶媒)460.4部、ジラウリン酸n-ブチル錫0.23部、メトキシフェノール1.53部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態でペンタエリスリトールテトラアクリレート(不純物としてジペンタエリスリトールテトラアクリレートを54.2%含む)650部を2時間かけて滴下し、引き続き、この温度を維持して更にペンタエリスリトールトリアリルエーテル(ダイソー(株)製商品名ネオアリルP-30M)256部を2時間かけて滴下



ペンタエリスリトールテトラアクリレートのモノアルコール残基

HDIのウレタン結合

ペンタエリスリトールトリアリルエーテルのモノアルコール残基

【0171】(10) アリルエーテル基含有エステル系アクリルオリゴマー (J) の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物322部、2-エトキシプロピオン酸エチル(溶媒)526.3部、ジラウリン酸n-ブチル錫0.23部、メトキシフェノール1.53部を加え、攪拌しながら100℃まで加熱し、この温度を維持した状態でペンタエリスリトールテトラアクリレート(不純物としてペンタエリスリトールテトラアクリレートを54.2%含む)650部を2時間かけて滴下し、引き続き、この温度を維持して更にペンタエリスリトールトリアリルエーテル(ダイソー(株)製商品名ネオアリルP-30M)256部を2時間かけて滴下した。さらにこれを120℃まで加熱して反応を継

る。

【0167】

【化26】

した。さらにこれを75℃まで加熱して反応を継続し、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却して、アリルエーテル基含有ウレタン系アクリルオリゴマーとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物の2-エトキシプロピオン酸エチル溶液(I)1074部を得た。この混合物(I)は、質量平均分子量601で、平均して分子内にアクリロイル基3.3ケ、アリルエーテル基2.0ケ、固形分濃度70%のオリゴマーであった。

【0169】上記混合物のオリゴマー部分の主成分は以下の構造式で表される。

【0170】

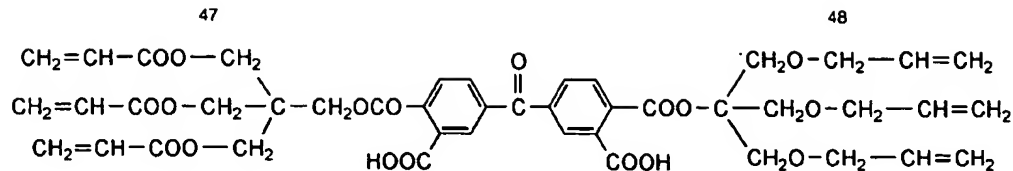
【化27】

続し、酸無水物の消滅を確認した後、反応を終了し、冷却して、アリルエーテル基含有エステル系アクリルオリゴマーとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物の2-エトキシプロピオン酸エチル溶液(J)1754部を得た。この混合物(J)は質量平均分子量726で、平均して分子内にアクリロイル基3.3ケ、アリルエーテル基2.1ケ、カルボキシル基2ケを有する固形分濃度128.1mg KOH/g、固形分濃度70%のオリゴマーであった。

【0172】上記混合物のオリゴマー部分の主成分は以下の構造式で表される。

【0173】

【化28】



【0174】実施例1～2及び比較例1

【0175】

上記材料を使用した、カラーフィルター用光硬化性着色

【表1】

組成物の配合を表1に示す。

表1 配合表

原料名	実施例1	実施例2	比較例1
アクリル系アルカリ可溶性樹脂(酸価 100mgKOH/g)	0	0	0
アリルエーテル基アクリロイル基含有アルカリ可溶性樹脂(A)	6	6	0
C.I.Pigment Red 209	4.57	4.57	4.57
C.I.Pigment Yellow 139	0.04	0.04	0.04
PGMEA	81.27	81.27	81.27
DPHA	6.6	4.4	6.6
エーテル結合含有ウレタン系アクリルオリゴマー(I)		2.2	
光重合開始剤(*1)	0.47	0.47	0.47
光重合開始剤(*2)	0.08	0.08	0.08
多官能脂環式エポキシ(*3)	0.97	0.97	0.97
Total	100	100	94

(*1):チバスペンヤリティケミカルズ(株)製イルガキュア369

(*2):日本化薬(株)製DETX

(*3):ダイセル化学工業製 EHPE3150(エポキシ当量 180、軟化点 80℃)

【0176】これらの材料をスピンコーターでガラス基板(コーニング社製1737、厚み1.1mm)上に塗布し、90℃120秒で溶剤乾燥させ、2.0μm膜厚の乾燥塗布膜を得、次いでカラーフィルター用のフォトマスクを塗布膜から100μm離して設置し、その上から2.5Kwの超高压水銀灯を使用し、線幅20μmのカラーフィルター用フォトマスクを通して200mJ/cm²の露光量を照射した。次いで予め用意しておいた現像液で現像した。(現像液D:富士フイルムアーチ(株)製無機アルカリ水溶液の10%純水希釈液を26℃に調

整)一定時間後現像液から取り出し、超高压(14MPa)スプレーで20秒水洗し、乾燥した。次いで熱風循環式乾燥機において220℃60分間熱硬化(ポストベーク)した。こうして得たカラーフィルターパターンの画像の厚みを接触式膜厚測定器(日本真空技術(株)製DEKTAK3.2)で測定し、現像時間に対する膜厚の変化を測定した。結果を表2及び図1に示す。

【0177】

【表2】

現像時間(秒)	膜厚(μm)		
	実施例1	実施例2	比較例1
0	2	2	2
30	1.98	1.99	1.95
60	1.96	1.97	1.88
90	1.92	1.94	1.75
120	1.86	1.9	1.6
150	1.8	1.86	1.5
180	1.74	1.8	
210	1.68	1.74	

【0178】この結果、表2から、実施例のものは比較 50 例に比べて明らかに膜厚の変化(減少)が小さいことが

わかる。

【0179】実施例3～11及び比較例2～6

実施例3～13及び比較例2～6として、上記合成したアルカリ可溶性樹脂及び光重合性オリゴマーをそれぞれ配合した、ブラックマトリックス用光硬化性着色組成物

の配合表を下記表3に示す。尚、表中、カーボンブラック分散液に用いた被覆樹脂は、それぞれの実施例に用いたアルカリ可溶性樹脂と同じものを用いた。

【0180】

【表3】

表3 配合表

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
アルカリ可溶性ポリエステル系樹脂(A)	5	5	5	5			10							
アルカリ可溶性ポリエステル系樹脂(B)					5									
アルカリ可溶性ポリエステル系樹脂(C)						5								
アルカリ可溶性アクリル系樹脂(D)													5	
アルカリ可溶性アクリル系樹脂(E)														5
アルカリ可溶性アクリル系樹脂(F)								5	5	5				
アルカリ可溶性ポリエステル系樹脂(G)											5			
非アルカリ可溶性アクリル系樹脂(H)												5		
エーテル結合含有ウレタン系アクリルオリゴマー(I)	5	5						5						
エーテル結合含有エステル系アクリルオリゴマー(J)			5						5					
モノマー(ベンタエリスリトールテトラアクリレート)				5	5	5				5	5	5	5	5
光重合開始剤①(チバケミカル社製(ルキアP369))	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
光重合開始剤②(日本化薬製DET)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
原料(カーボンブラック分散液)(固形分23%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
エチル-3-エトキシプロピレート(EETP)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
遷移金属塩(ネオデカン酸コバルト)0.1%	0.026													

(注)1)便宜上アルカリ可溶性樹脂、オリゴマーは固形分で表示、2)アルカリ可溶性樹脂、オリゴマーに含まれる溶剤はEEPに統一

【0181】これらの材料をスピナーでガラス基板（コーニング社製1737、厚み1.1mm）上に塗布し、90℃120秒で溶剤乾燥させ、1.0μm膜厚の塗布膜を得、次いでカラーフィルター用のフォトマスクを塗布膜から30μm離して設置し、その上から2.5Kwの超高压水銀灯を使用し、マスクを通して100-400mJ/cm²の露光量を照射した。

【0182】次いで予め用意しておいた現像液で現像した。(現像液C: 富士フィルムアーチ(株)製無機アルカリ水溶液の10%純水希釈液を26℃に調整)一定時間後現像液から取り出し、超高压(14 MPa)スプレーで20秒水洗し、乾燥した。次いで熱風循環式乾燥機において220℃60分間熱硬化(ポストバーク)した。こうして得たブラックマトリックスパターンの画像の厚みを接触式膜厚測定器(日本真空技術(株)製DEKTAK3.2)で測定し、現像時間に対する膜厚の変化を測定した。また、光学式顕微鏡の倍率200倍で線幅を測定した。結果を下記表4及び表5に示す。

【0 1 8 3】

【表 4】

表4 現像時間に對する膜厚の變化														
	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
現像時間(秒)	膜厚(μm)													
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98	0.97	0.99	0.98	0.97	0.9	0.65	0.99	0.87	0.98
60	0.95	0.94	0.93	0.92	0.93	0.92	0.97	0.94	0.93	0.75	欠け有り	0.98	0.92	0.91
90	0.9	0.88	0.87	0.86	0.87	0.86	0.95	0.88	0.87	0.55		0.96	0.86	0.85
120	0.84	0.81	0.79	0.77	0.8	0.77	0.92	0.81	0.79	欠け有り		0.94	0.79	0.78
150	0.77	0.72	0.7	0.67	0.72	0.67	0.88	0.72	0.7			0.92	0.71	0.69
180	0.69	0.63	0.6	0.57	0.63	0.57	0.83	0.63	欠け有り			0.9	欠け有り	欠け有り
210	0.6	0.53	欠け有り	欠け有り	欠け有り	欠け有り	0.77	欠け有り				0.88	欠け有り	欠け有り

表4 現像時間に対する膜厚の変化

【0184】

【表 5】

表5 最適現像時間における感度(線幅測定/マスク幅20 μ m)

露光量 (mJ/cm ²)	線幅 (μm)													
	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
100	23.1	欠け有り	欠け有り	欠け有り	欠け有り	欠け有り	欠け有り	欠け有り	欠け有り	剥れ	剥れ	現像不可	剥れ	剥れ
200	23.5	21.5	20.8	20.3	20.8	21.6	20.4	20.8	20.3	16.9	剥れ	現像不可	欠け有り	欠け有り
300	24.2	22.1	21.4	20.7	21.2	21.9	20.8	21.6	20.6	19.2	欠け有り	現像不可	18.4	17.7
400	24.5	22.5	21.9	21.4	21.6	22.5	21.3	22.4	21.2	20.7	欠け有り	現像不可	19.8	18.5

注)3.条件:塗布後、90°C120秒乾燥し、露光100-400mJ/cm²、現像(現像液:富士フイルムアークネート希釈液、26°C)、リンス(超高压スプレー:14MPa、20秒)、ポストベーク220°C60分の後、膜厚測定(DEKTAK3.2)

【0185】画像の厚み測定では、露光量は200mJ/cm²で一定とした。現像時間が長くなっても、膜厚の減少が小さいものが良く、膜厚変化が大きいと遮光性が変わる等の問題が起き、現像時間を狭い範囲でコントロールするために、非常に工程管理が難しくなる。表3から、実施例の光硬化で空気硬化性があるものは、膜厚の減少が小さく、比較例2、3、5及び6は膜厚の減少変化が大きい。比較例4は膜厚変化は少なかったが、表3に示す通り、アルカリ溶解性が悪く、パターン再現性がなかった。

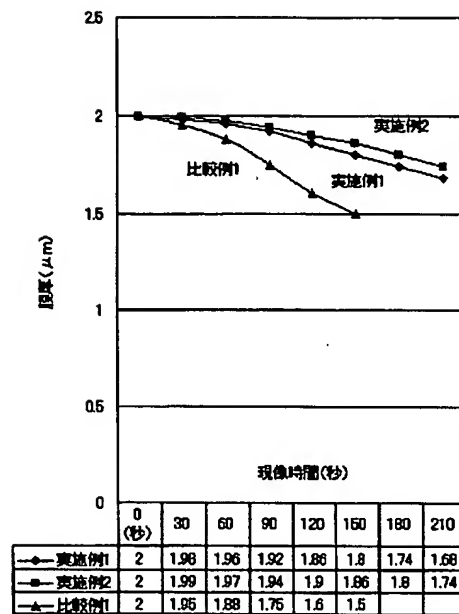
【0186】線幅の測定では、最適現像条件を決め、現像時間を一定にして、露光量を変えて現像し、パターン再現性を線幅で表したもので、露光量が少なくてパターン再現性が良好なもの(=感度が高い)が求められている。この結果、実施例3の遷移金属塩を含む組成物は、100mJ/cm²という低露光量でも、パターン再現性があることが判った。また、比較例2、5及び6は、マスク幅より線幅が狭くなり、光硬化が不十分で、比較例3、4はパターン再現性が悪かった。

【発明の効果】本発明により、塗工された膜表面の光硬化が空気中の酸素により重合阻害を受け難いので、現像後の膜厚の変化が少なく、低露光量でも感度の高い、優れた新規な光硬化性組成物及びそれを用いて形成されたカラーフィルターやブラックマトリックスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明及び比較例の組成物の現像時間と膜厚の変化との関係を示したグラフを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷G 0 3 F 7/004
7/027

識別記号

5 0 5
5 1 2
5 1 3

F I

G 0 3 F 7/004
7/027

ターマコード* (参考)

5 0 5
5 1 2
5 1 3

F ターム(参考) 2HD25 AA04 AA13 AB13 AC01 AD01
 BC13 BC65 BC66 BC83 BC92
 CA00 CB20 CB41 CB42 FA17
 2HD48 BA11 BA47 BA48 BB42
 2HD91 FA02Y FA35Y FB04 FB13
 FC10 GA08 LA30
 4J027 AB01 AC01 AJ01 BA01 CA06
 CA09 CB10 CC05 CD00 CD08
 4J029 AA07 AB01 AB07 AC02 AD10
 AE04 AE18 BA03 BA08 BA10
 BD10 BF09 BF10 BF26 CB04A
 CD03 FA06 FC35 FC36 GA02
 GA13 GA31 HB06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.